

## 明 細 書

### トナー原料用樹脂微粒子、その水性分散系、及びトナー 技術分野

- [0001] 本発明は、粒形や粒形の揃ったトナー原料用樹脂微粒子、該微粒子を分散相とする水性分散系、及びその微粒子を含有するトナーに関する。

### 背景技術

- [0002] 静電荷現像用トナーの製造方法として、混練粉碎法が広く用いられている。この方法で得られる静電荷現像用トナーは、粒度分布が広く粗粉や微粉が多くなる傾向がある。そのため、画質の低下やトナーがキャリアを汚染する問題が起こりやすいという指摘がある。更に、混練粉碎法で小粒径かつ粒度分布の狭いトナーを製造すると製造エネルギーが多くなる場合がある。
- [0003] 樹脂微粒子の水性分散系の製造方法としては、二軸押出機を用いる方法が開示されている(特許文献1参照)。これは、ポリエステル樹脂を有機溶剤に溶解して乳化が可能な粘度とし、そこへ水を加えて転相乳化する方法である。この方法は、有機溶剤を使用するため、有機溶剤を除去する工程が煩雑で、経済性にも問題がある。また、得られる水性分散系から有機溶剤を完全に取り除くのは難しい。そのため、有機溶剤による環境汚染の問題、安全性の問題、臭気の問題などがある。
- [0004] また、ポリエステル樹脂を含むトナー用原料を熔融し、その熔融体に水を加えて転相乳化させることで樹脂微粒子を形成し、それを凝集、融着してトナーを得る方法も提案されている(特許文献2参照)。特許文献2では、融着前の粒径が $2.4\mu\text{m}$ 以上である微粒子が開示されているだけである。この方法では、融着前の微粒子の粒径が大きい為、本発明者らが目的とする物性の樹脂微粒子を得ることができないという問題があった。

特許文献1:特開平10-139884号公報

特許文献2:特開2002-351140号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の課題は、小粒径であり、かつ粒径分布が小さく、しかも低臭気性のトナー原料用樹脂微粒子を提供することである。更に、該樹脂微粒子を含有するトナー、及び該樹脂微粒子の水性分散系を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上述の課題を解決する為に鋭意検討した。その結果、樹脂を水の存在下で熔融混合して形成するトナー用樹脂微粒子が優れた性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0007] すなわち、本発明は、

(1) 下記要件(i)～(iii)を同時に満たすトナー原料用樹脂微粒子(A)であり、

要件(i): 体積50%粒子径(D50)が $0.05\mu\text{m} \leq D50 \leq 1\mu\text{m}$ である。

要件(ii): 体積10%粒子径(D10)と体積90%粒子径(D90)との関係が $D90/D10 \leq 7$ である。

要件(iii): 有機溶媒の含有量が70ppm以下である。

(2) 上記トナー原料用樹脂微粒子(A)を水に分散してなる水性分散系であり、

(3) 上記トナー原料用樹脂微粒子(A)を含有するトナーである。

#### 発明の効果

- [0008] 本発明の樹脂微粒子は、体積50%粒子径(D50)が $0.05\mu\text{m} \leq D50 \leq 1\mu\text{m}$ であるため、トナーを製造する際、顔料やワックスなどの部材が良好に分散する。また、樹脂微粒子は、体積10%粒子径(D10)と体積90%粒子径(D90)との関係が $D90/D10 \leq 7$ であることから、この樹脂微粒子から得られるトナーは、キャリアを汚染することなく、画質が良好である。また、樹脂微粒子は、有機溶媒の含有率が70ppm以下であることから、この樹脂微粒子から得られるトナーは、臭気の発生が小さく、作業環境の観点からも良好である。従って、本発明の樹脂微粒子はトナー用原料として好適に使用することが出来る。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0009] 以下に、本発明について詳細に説明する。

- [0010] 本発明においては、トナー原料用樹脂微粒子(A)の体積50%粒子径(D50)は、 $0.05\mu\text{m} \leq D50 \leq 1\mu\text{m}$ である。好ましくは、 $0.1\mu\text{m} \leq D50 \leq 0.7\mu\text{m}$ である。ま

た、トナー原料用樹脂微粒子(A)の体積10%粒子径(D10)と体積90%粒子径(D90)との関係が $D90/D10 \leq 7$ である。好ましくは、 $D90/D10 \leq 4.5$ である。樹脂微粒子(A)の粒径が上述の範囲にあることにより、これを用いたトナーを製造するとき、粒度分布が狭いトナーを得ることができる。更に、トナー中の着色剤、離型剤、帯電調整剤などの部材の分散性が良くなり、トナー間の組成が均一になる。従って、トナーとしての性能や信頼性が安定する。

[0011] また、本発明においては、トナー原料用樹脂微粒子(A)の有機溶媒の含有率は、70ppm以下である。好ましくは、30ppm以下である。樹脂微粒子(A)中の有機溶媒の含有量が上述の範囲にあることにより、環境汚染や臭気の問題のないトナーを得ることができる。また、トナー中に有機溶剤が残存している場合は、徐々に有機溶剤が揮散してゆく時にトナー粒子内部の低分子量成分や低融点ワックス等の無極性成分がトナー粒子表面に搬送されることによると考えられる。そのため、トナーの保存性や現像性の劣化が起こりやすくなる。しかし、本発明のトナーは、実質的に有機溶媒を含有しないため、保存性(耐ブロッキング性)、現像安定性に優れたトナーを得ることが出来る。

[0012] 本発明において有機溶媒とは、揮発性のものであれば制限はない。具体的には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶剤；*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素系溶剤；メチレンジクロライド、四塩化炭素等のハロゲン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート等のエステル系又はエステルエーテル系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤等が挙げられる。

[0013] 本発明において、トナー原料用樹脂微粒子(A)を水に分散してなる水性分散系は、好ましくは樹脂を水の存在下で溶融混合する事により製造することができる。溶融混合の方法に特に制限はないが、樹脂が可塑化する温度以上に昇温でき、機械的に十分に混合できるという点から押出機が好ましい。特に、溶融混合と転相を行える二軸押出機が好ましい。更には、ベント部に注水口を設けた二軸押出機が、溶融混

合、転相を連続して行える点から好ましい。

[0014] 溶融混練を行う温度としては、樹脂の溶融温度によってその好ましい温度範囲は異なるが、80℃～180℃であることが混練効率の点から好ましい。より好ましくは、80℃～170℃であり、更に好ましくは80℃～155℃である。溶融混練を上述の温度範囲

で行うことで、樹脂を十分に混合することができ、かつ、樹脂の分解を防ぐことができる。

[0015] 本発明の分散系が二軸押出機にて製造される場合、同押出機の出口に単軸押出機を設置し、分散系を単軸押出機に通過させて100℃以下に冷却する事が好ましい。

[0016] 本発明において、水を供給する際、ポリエステル系樹脂(B)と水の全量中、水が5～50質量%であることが好ましく、更には10～30質量%であることがより好ましい。水の量が上述の範囲にあることは、 $D_{10}$ と $D_{90}$ が $D_{90}/D_{10} \leq 7$ 、かつ $D_{50}$ が $0.05 \mu m \leq D_{50} \leq 1 \mu m$ である樹脂微粒子を容易に得ることができる点で好ましい。

[0017] 本発明において、水はイオン交換水が好適に用いられるが、塩基性水溶液を用いても良い。塩基性水溶液としては、水中で塩基として作用する以下の物質、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物等の水溶液が好ましい。更に好ましくは、酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等の水溶液を挙げることができる。これらの濃度は、好ましくは1N以下であり、更に好ましくは0.5N以下である。

[0018] また、本発明の製造方法は、会合後の熱融着の時間、温度等の諸条件を変えることにより、表面形態が凹凸状であるトナーや、真球形状とはやや異なるトナーを作製することが出来る等、トナーの形状制御の自由度も広い。そのため、クリーニング性の優れたトナーを製造することが出来る。

[0019] 本発明においては重合という語に共重合の意味が含まれることがあり、重合体という語に共重合体の意味が含まれることがある。

- [0020] 本発明で用いられるトナー原料用樹脂微粒子(A)に含まれる樹脂は、水又は塩基性水溶液に易溶で無い限り、特に制限はない。従来トナー用樹脂として用いられているポリエーテルポリオール系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂などが何れも好適に用いることが出来る。これらの中でもポリエステル系樹脂(B)、ポリエーテルポリオール系樹脂(D)が特に好ましい。
- [0021] ポリエステル系樹脂(B)は、トナーとしたときに、耐オフセット性、耐久性、低温定着性等に優れる特徴がある。本発明において、ポリエステル系樹脂(B)は、少なくとも一種の多価アルコールと少なくとも一種の多価カルボン酸とを主成分として、重縮合反応を行うことによって得られる樹脂(ポリエステル樹脂(a))である。さらに、本発明におけるポリエステル系樹脂(B)には、ポリエステル樹脂(a)と多価イソシアネート(b)とを反応させて得られるウレタン変性ポリエステル樹脂(a1)も含まれる。ポリエステル系樹脂(B)の一次構造にも特に制限は無く、線状樹脂、分岐状樹脂、架橋型樹脂の何れであっても使用することが出来る。
- [0022] ポリエステル樹脂(a)の原料として使用される多価アルコールとしては、芳香族ジオール、脂肪族ジオール、脂環族ジオールなどの2価アルコール、及び3価以上のアルコールを挙げることが出来る。芳香族ジオールとしては、o-キシリレングリコール、p-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物等が例示できる。ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物としては、ポリオキシエチレン-(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が挙げられ、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物としては、ポリオキシプロピレン-(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(1, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(1, 1)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2, 2)-ポリオキシエチレン-(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(3, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が例示できる。脂肪族ジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、トリエチレングリコール、1, 3-

ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、などが挙げられる。脂環式ジオールとしてはジヒドロキシメチルシクロヘキサン、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。これらの中でもビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールが好ましい。更に好ましくは、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、トリエチレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールである。

[0023] また、ポリエステル樹脂(a)の原料として使用される多価カルボン酸としては、脂肪族飽和ジカルボン酸類、脂肪族不飽和ジカルボン酸類、芳香族ジカルボン酸類が挙げられる。更に、前記の各種ジカルボン酸の無水物や炭素数1-6の低級アルキルエステルなどのジカルボン酸であっても良い。脂肪族飽和ジカルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられる。脂肪族不飽和ジカルボン酸類としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などが挙げられる。芳香族ジカルボン酸類としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタル酸などが挙げられる。前記の各種ジカルボン酸の無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸などが挙げられる。前記の各種ジカルボン酸の炭素数1-6の低級アルキルエステルとしては、コハク酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フタル酸ジヘキシルエステルなどが挙げられる。これらの中でもアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、更にはテレフタル酸、イソフタル酸が好ましく用いられる。

[0024] 更に、ポリエステル樹脂(a)の原料として、必要により3価以上の多価アルコール、3価以上の多価カルボン酸、及びその酸無水物を用いることもできる。3価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ソルビット、ソルビタンなどが挙げられる。3価以上の多価カルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

[0025] また、モノカルボン酸やモノアルコールを用いることも可能である。モノカルボン酸と

しては、直鎖構造、分岐構造、不飽和構造を有する脂肪族モノカルボン酸及び芳香族モノカルボン酸が挙げられる。脂肪族モノカルボン酸としては、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などが挙げられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、ナフタレンカルボン酸などが挙げられる。又、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族モノアルコールを使用することもできる。好ましくは、グリセリン、トリメチロールプロパン、ステアリン酸、トリメリット酸、安息香酸であり、更に好ましくはトリメチロールプロパン、ステアリン酸、安息香酸である。

[0026] これらの化合物を用いることにより、ポリエステル樹脂(a)の分子量、ガラス転移温度(Tg)の調節の他、分岐構造の付与などを行うことが出来る。特に、後述する多価イソシアネート等で高分子量化や架橋(以後、ウレタン伸長と記載することがある。)したウレタン変性ポリエステル樹脂(a1)を得る際には、ポリエステル樹脂(a)の原料として、前述した3価以上の多価アルコールを1種以上使用することが、効率的に高分子量化させる上で好ましい。

[0027] 3価以上の多価アルコールの使用量は、ポリエステル樹脂(a)の原料である全アルコール成分(ジオールと3価以上の多価アルコールの合計量)中の0.25〜25モル%の範囲が好ましく、更には0.5〜20モル%の範囲がより好ましい。3価以上の多価アルコールの使用量が上述の範囲にあることは、ポリエステル系樹脂(a)をウレタン伸長する際に重縮合反応が適度に起こることにより、トナーの耐オフセット性や耐久性が良好になるため好ましい。

[0028] 重縮合反応を行う際の温度は、一般に、150℃〜300℃、好ましくは180℃〜270℃、更に好ましくは200℃〜250℃である。反応温度を上述の範囲にすることは、樹脂の分解が起こらずに短時間で生産性良くポリエステル系樹脂(a)を得ることができる点で好ましい。

[0029] 重縮合反応において、触媒を添加すると反応の進行が速やかになり、好ましい。触媒としては、公知の重縮合反応用の触媒が使用できる。一例として、錫、アンチモン、チタン、ゲルマニウム、アルミニウム等の元素を含有する触媒が挙げられる。錫を含有する触媒としては、ジブチル錫オキシサイド等が挙げられる。アンチモンを含有する

触媒としては、三酸化アンチモン等が挙げられる。チタンを含有する触媒としては、チタンアルコキシド、チタンアシレート、チタンキレート等を使用することがさらに好ましく、特に好ましくは、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネートを使用することが好ましい。ゲルマニウム含有する触媒としては二酸化ゲルマニウム等が挙げられる。

[0030] また、触媒の添加量としては単量体100質量部当たり0.01質量部～1.00質量部であることが好ましい。上記の触媒は、単独で使用しても複数を使用しても良い。また、触媒は、重合開始時に添加しても、重合途中で添加しても良い。

[0031] ウレタン変性ポリエステル樹脂(a1)を製造する場合は、多価イソシアネート(b)と反応させるポリエステル樹脂(a)の水酸基価は、5KOHmg/g～100KOHmg/gであることが好ましい。更に好ましくは5KOHmg/g～80KOHmg/gである。水酸基価が上述の範囲にある場合、ポリエステル系樹脂(a)をウレタン伸長する際に、適度な反応性がある点で好ましい。そのため、樹脂中に適度なゲル分を有するようになり、良好な耐オフセット性と定着性を両立できる点で好ましい。尚、本発明において水酸基価は樹脂1g中の水酸基をエステル化するのに必要な酸無水物を中和する為に必要な水酸化カリウムのmg数を言う。

[0032] また、ウレタン変性ポリエステル樹脂(a1)を製造する場合は、多価イソシアネート(b)と反応させるポリエステル系樹脂(a)の酸価は100KOHmg/g以下であることが好ましく、より好ましくは1KOHmg/g～80KOHmg/gである。酸価が上述の範囲にあることは、トナーが良好な帯電安定性を示す点で好ましい。尚、本発明において、酸価とは樹脂1gを中和する為に必要な水酸化カリウムのmg数を言う。

[0033] また、ポリエステル系樹脂(a)のTHF可溶分の数平均分子量(Mn)は、1000～50000が好ましい。より好ましくは1000～20000であり、更に好ましくは1500～8000である。数平均分子量が上述の範囲にあることは、トナーの良好な耐オフセット性、耐久性、定着性を得られる点で好ましい。

[0034] また、ポリエステル系樹脂(a)のTHF可溶成分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される分子量分布において、分子量3000～10000の範囲に少なくとも1つのピークを有することが好ましい。これにより、トナーの定着性及び



光沢性が良好となるため好ましい。

[0035] また、ポリエステル系樹脂(a)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、30℃～80℃が好ましい。更に好ましくは40℃～70℃である。T<sub>g</sub>が上述の範囲にあることは、良好な保存性と定着性を示すトナーが得られる点で好ましい。

[0036] 本発明において、ポリエステル系樹脂(B)は2種類以上のポリエステル樹脂(a)を併用しても良い。この場合、それぞれの酸価や水酸基価等の特性が上記の範囲外であっても、全体のポリエステル系樹脂(B)として上記の範囲に入っていることが好ましい。

[0037] 本発明のポリエステル系樹脂(B)はTHF不溶成分を0.3～20質量%含む事が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%である。THF不溶成分が上述の範囲にあることで、十分な耐オフセット性と定着性を得ることができるため好ましい。

[0038] 本発明におけるポリエステル系樹脂(B)のTHF不溶分には、多価イソシアネート由来の構造単位を含むことが好ましい。この構造単位は、例えばポリエステル樹脂(a)の水酸基と多価イソシアネート(b)との反応により得られる。この反応では、ポリエステル樹脂(a)と多価イソシアネート(b)とを、ポリエステル樹脂(a)の水酸基1モル部に対して、多価イソシアネート(b)のイソシアネート基0.1モル部～2.5モル部で用いることが好ましい。更には、ポリエステル樹脂(a)の水酸基1モル部に対して、多価イソシアネート(b)のイソシアネート基0.2モル部～2.0モル部で用いることが好ましい。多価イソシアネート(b)の量が少ないと、トナーが十分な耐オフセット性を示さない場合があり、多価イソシアネート(b)の量が多いと、反応後の樹脂中に未反応の多価イソシアネートが残存し、安定性が問題となる場合がある。

[0039] 本発明において多価イソシアネート(b)とは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物である。1分子中に2個のイソシアネート基を含有するジイソシアネート化合物としては、脂環族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、アラルキル系ジイソシアネートなどが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、テトラメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。脂環族ジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルナンジイソシアネート(NBDI)、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートな

どが挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)などが挙げられる。アラルキル系ジイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネート(XDI)などが挙げられる。

[0040] また、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート(ポリメリックMDI)などの1分子中に3個以上のイソシアネート基を含有する多価イソシアネートも用いることが出来る。更に、前記の各種多価イソシアネート類をビウレット変性、アロファネート変性、イソシアヌレート変性、ウレタン変性などの種々の変性を行った変性多価イソシアネート類も使用することが可能である。中でも芳香族ジイソシアネートは反応性に富み、また安価であるので、最も好適に使用し得る多価イソシアネートの1つである。

[0041] ポリエステル樹脂(a)と多価イソシアネート(b)とを反応させる方法の好適な例としては、例えばポリエステル樹脂(a)を二軸混練機に供給して混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物に多価イソシアネート(b)を注入して熔融混練する方法を挙げることが出来る。上記の方法以外での反応器としては単軸押出機、スタティックミキサーや、通常の攪拌機付きの反応器も用いることができる。

[0042] この反応温度の好ましい範囲は、100〜200℃であり、更に好ましくは140℃〜190℃である。反応温度を上述の範囲とすることで、樹脂が熱分解を起こさずに十分なウレタン伸長が起こるため、トナーの耐オフセット性を得ることができるため好ましい。

[0043] また、ポリエステル樹脂(a)のウレタン伸長は、着色剤、帯電調整剤、離型剤等から選ばれる部材の存在下に行っても良い。また、スチレン-アクリル系結着樹脂やポリオール系結着樹脂等の他の樹脂をその特性を損なわない範囲で含有せしめることも出来る。

[0044] THF不溶成分の量及び構造の分析は、トナー用樹脂微粒子が分散した分散系を150℃で2時間乾燥した後、冷却固化した樹脂微粒子を用いて行う。

[0045] 本発明のトナーバインダー樹脂の構造は、赤外線分光法(IR)、紫外線分光法、核磁気共鳴分光法(NMR)、液体クロマトグラフィー(LC)、質量分析法(MS)等の公知の分析法や、樹脂の加水分解、蒸留などの方法と組み合わせることによって分析することができる。THF不溶成分は溶媒に溶解難いため、測定方法がやや制限されるが、THF不溶成分を徹底的に加水分解した後、蒸留やLCによる分離とIR、NMR

、LC、MSの他、ガスクロマトグラフィー (GC) 等の分析法を組み合わせ、その構造を特定することが出来る。

[0046] 本発明におけるポリエステル系樹脂 (B) は、スルホン酸基を有するポリエステル系樹脂 (B1) であることが好ましい。本発明において、スルホン酸はその金属塩やアンモニウム塩も含む。

[0047] ポリエステル系樹脂 (B) の原料として使用されるスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する単量体としては、スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸、5-(スルホプロポキシ)イソフタル酸、スルホプロピルマロン酸、スルホコハク酸、2-スルホ安息香酸、3-スルホ安息香酸、5-スルホサリチル酸及びこれらカルボン酸のメチルエステル類が挙げられる。また、これらスルホン酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、鉄、等の金属塩類やアンモニウム塩類等が挙げられる。

[0048] さらに、2, 3-エポキシ-1-プロパノール、3,4-エポキシ-1-ブタノール等のグリシジルアルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル等の2官能エポキシ；トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等の3官能以上のエポキシ等と酸性亜硫酸塩とを20〜200℃で必要によりアミン、イミダゾール触媒存在下で反応させる事により得られる、水酸基を少なくとも1つ以上含むスルホン酸基含有多官能性単量体も使用することができる。

[0049] これら中でも5-スルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルが好適に用いられる。

[0050] スルホン酸基を有する単量体の使用量は、ポリエステル系樹脂 (B) を構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計100モル部当たり0.5モル部〜8モル部である事が好ましく、0.5モル部〜4モル部であることがより好ましい。この使用量は、ポリエステル樹脂 (B) が、ビニル系共重合体由来構造 (C) を有するポリエステル樹脂 (B11) である場合も同様である。スルホン酸基及び／又は

スルホン酸金属塩基を有する単量体の使用量が上記の範囲内にあることは、水の存在下で熔融混合する場合、懸濁液中の樹脂微粒子の体積50%粒径が $1\mu\text{m}$ 以下となり、かつトナーの保存性が良好となるため好ましい。

[0051] 本発明において、ポリエステル系樹脂(B)は、ビニル系共重合体由来構造(C)を有するポリエステル系樹脂(B11)であることも好ましい。

[0052] 本発明においてビニル系共重合体由来構造(C)は、対応するビニル系共重合体(c)に由来する部位である。ビニル系共重合体由来構造(C)の含有量は、ポリエステル系樹脂(B11)中、0.5〜10質量%、更には0.5〜6質量%である事が好ましい。ビニル系共重合体由来構造(C)の含有量が、上記範囲であることは、小粒径かつ粒度分布の狭いトナー用樹脂微粒子を得やすくなると同時にトナーとした際の離型剤成分の分散性が良好になる点で好ましい。ポリエステル系樹脂(B11)の製造方法としては、ポリエステル樹脂(a)とビニル系共重合体(c)の熔融混合物をウレタン伸長する方法、ポリエステル樹脂(a)のみをウレタン伸長した後、ビニル系共重合体(c)を添加して再熔融混練する方法が挙げられる。また、ウレタン伸長したポリエステル樹脂(a1)とビニル系共重合体(c)をそれぞれ粉砕し粉体混合する方法も、混合した樹脂を水の存在下で混練するときの一部が反応し、ポリエステル系樹脂(B11)が得られる方法である。これらの中でも、ビニル系共重合体(c)のポリエステル樹脂(a)への分散性を考慮するとポリエステル樹脂(a)とビニル系共重合体(c)の熔融混合物をウレタン伸長する方法が好ましい。

[0053] 本発明のビニル系共重合体(c)は、少なくとも1種のビニル単量体を重合する事によって得られる。

[0054] 重合方法としては溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合など公知の方法が採用できるが、有機溶剤中で溶液重合し脱溶剤する方法がその簡便さから好適に用いられる。溶液重合では溶剤としてはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、キュメン等の芳香族炭化水素の中から単独若しくは組み合わせて使用するが、他の溶剤を選んで分子量の調節を行うことも可能である。

[0055] 重合開始剤としては通常、ラジカル重合開始剤として使用可能なものはすべて使

用することができ、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサノールニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)などのアゾ系開始剤;メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類;1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2-2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類;t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類;ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-クミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類;イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類;ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類;アセチルシクロヘキシルスルホンイルパーオキシドなどのスルフォニルパーオキシド類;t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、クミルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステル類等が例示できるが、それらは単独でまたは2種以上混合して使用する。その種類、量は反応温度、単量体濃度等により適宜選んで使用できる

。その使用量は、原料単量体100重量部当たり0.01〜10重量部が好ましい。

[0056] 本発明のビニル系共重合体(c)の原料であるビニル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸エトキシル、アクリル酸ブトキシル、アクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等のアクリル酸エステル類；メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等のメタアクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン等の芳香族ビニル単量体；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル等の不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換アクリルアミド、N置換メタクリルアミド等の含窒素ビニル単量体；ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、(ポリ)エチレングリコールジメタアクリレート等のジビニル化合物；ブタジエン、クロロプレン、ネオプレン、イソブチレン等の共役ジオレフィン系不飽和単量体、アクリル酸グリシジル、アクリル酸 $\beta$ -メチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸 $\beta$ -メチルグリシジル等のグリシジル基含有ビニル単量体等であり、これらのビニル単量体の少なくとも1種または2種以上混合して用いられる。これらの中で特に好ましいビニル単量体としてはスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、グリシジル基含有単量体である。

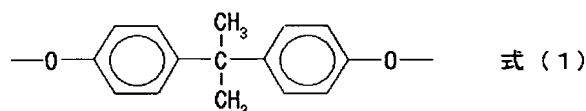
[0057] 本発明におけるビニル系共重合体(c)の数平均分子量は好ましくは1000〜30000、更に好ましくは3000〜25000が好ましい。ビニル系共重合体(c)の数平均分子量が上述の範囲にあることで、ポリエステル系樹脂への分散性が良く、保存性の良好

なトナーを得ることができる点で好ましい。

- [0058] また、ビニル系共重合体(c)は原料の全ビニル単量体合計100モル部当たり、0.3～13モル部の範囲でグリシジル基含有単量体を含んでいることが好ましく、更には0.6～11モル部の範囲であることがビニル系共重合体のポリエステル系樹脂中への分散性の観点から好ましい。

- [0059] 本発明におけるポリエステル系樹脂(B1)は、ビスフェノールA由来の構造単位を含まず、かつ、錫の含有量が5ppm以下であることを特徴とするポリエステル系樹脂(B12)であることが好ましい。本発明において、ビスフェノールA由来の構造単位は、下記式(1)で表される。

- [0060] [化1]



- [0061] ポリエステル系樹脂(B12)には、環境負荷の低減と言う観点から、ビスフェノールA由来構造は含まれない。つまり、ポリエステル系樹脂(B12)を製造する際の高価アルコールには、ビスフェノールA、ビスフェノールA-2プロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA-3プロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA-ポリプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA-2エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA-3エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA-ポリエチレンオキシド付加物は含まれない。本発明において、ビスフェノールA由来構造を含まないとは、多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計を100モル部として、ビスフェノールA由来構造が好ましくは0.5モル部以下、より好ましくは0モル部であることを表す。

- [0062] ポリエステル樹脂(B12)を製造するときには、錫やアンチモンを含有する触媒とは異なる触媒、特にチタンを含有する触媒を用いることが好ましい。チタンを含有する触媒としては、上述と同様な化合物が挙げられる。

- [0063] 上記チタンを含有する触媒に相当するものの具体的商品名として、チタンアルコキシドとしては、オルガチックスTA-25(テトラノルマルブチルチタネート)、TA-30(テト

ラ(2-エチルヘキシル)チタネート)、TA-70(テトラメチルチタネート)等、チタンアシレートとしては、オルガチックスTPHS(ポリヒドロキシチタンステアレート)等、チタンキレートとしては、オルガチックスTC-401(チタンテトラアセチルアセトナート)、TC-200(チタンオクチレングリコレート)、TC-750(チタンエチルアセトアセテート)、TC-310(チタンラクテート)、TC-400(チタントリエタノールアミネート)等(いずれも松本製薬工業株式会社製)、を例示することができるが、これに限定されるものではない。ポリエステル系樹脂(B12)中の錫の含有量は5ppm以下、好ましくは1ppm以下、より好ましくは0ppmである事が環境負荷低減の観点から好ましい。

[0064] 本発明で用いられるトナー原料用樹脂微粒子(A)に含まれる樹脂として、ポリエーテルポリオール系樹脂(D)は好ましい。

[0065] 本発明で用いられるポリエーテルポリオール系樹脂(D)は、その変性樹脂も含む。ポリエーテルポリオール系樹脂(D)は、好ましくはビスフェノール類(i)、多価アルコール類(ii)、該多価アルコール類と酸無水物との反応物(iii)から選ばれる少なくとも1種(E)と、エポキシ樹脂(F)、及び、エポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも1有する化合物(G)を反応させて得ることができる。ポリエーテルポリオール系樹脂(D)の製造においては、架橋剤等の他の成分を加えることも可能である。ポリエーテルポリオール系樹脂(D)の変性樹脂としては、例えば、ポリエーテルポリオール系樹脂と多価イソシアネートとを反応させて得られるウレタン変性ポリエーテルポリオール系樹脂が挙げられる。これらの樹脂の一次構造にも特に制限は無く、線状樹脂、分岐状樹脂、架橋型樹脂の何れであっても使用することが出来る。更に、数種類のポリオール系樹脂を混合することにより、分子量や分子量分布や熱特性を調節することも出来る。また、その特性を損なわない範囲で公知のスチレン系樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂、ポリエステル系樹脂を含有することも出来る。

[0066] ビスフェノール類(i)の具体例としては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称、ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[通称、ビスフェノールF]、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン[通称、ビスフェノールAD]、1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が挙げられる。



- [0067] 多価アルコール(ii)としては前述の、ポリエステル系樹脂(B)の原料として使用される多価アルコールと同様なものが挙げられる。
- [0068] 酸無水物としては無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、アルキルスチレンー無水マレイン酸共重合体、クロレンド酸無水物、ポリアゼライン酸無水物などを挙げることができる。
- [0069] 多価アルコール類と酸無水物との反応は、好ましくは、触媒の存在下、80℃～150℃で1～8時間の反応時間で行うことができる。この多価アルコール類と酸無水物の反応は、樹脂の製造における重付加反応と同時に行ってもよいし、重付加反応の前に行ってもよい。しかし、酸無水物が架橋剤として作用し、場合によってはゲル化が起こることもあるため、重付加反応の前に行うことがより好ましい。
- [0070] この反応で用いられる触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属アルコラート、N, N-ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、ピリジン等の第3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン等の有機リン化合物、塩化リチウム、臭化リチウム等のアルカリ金属塩、三フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化スズ、オクチル酸スズ、安息香酸亜鉛等のルイス酸などを例示することができる。その使用量は、生成物量に対して好ましくは1～1000ppm、更に好ましくは5～500ppmとなる量である。
- [0071] また、この反応において、残存溶剤の観点から溶剤は使用しない事が好ましいが、溶剤を使用することも出来る。溶剤としてはトルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類が好ましい。

[0072] エポキシ樹脂(H)としては上記のビスフェノール類とエピクロロヒドリンから製造されるいわゆる一段法エポキシ樹脂、または一段法エポキシ樹脂とビスフェノール類との重付加反応生成物である二段法エポキシ樹脂等が挙げられる[垣内 弘編著「新エポキシ樹脂」(昭晃堂)30頁(昭和60年)]。このエポキシ樹脂は、1種単独でも2種類以上を用いても良い。また、数平均分子量の異なる2種以上の混合物の組み合わせで用いても

よい。2種類以上または数平均分子量の異なる2種以上の混合物を用いる場合は、1種単独で用いる場合に比べて、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比( $Mw/Mn$ )が大きくなり、耐オフセット性の向上に有利となる。この場合、低分子量成分の数平均分子量が300〜3000であることが好ましく、高分子量成分の数平均分子量が3000〜10000であることが好ましい。

[0073] また、エポキシ樹脂として、ビスフェノール類の一部又は全部を上記の芳香族ジオール類に変えたものも使用できる。

[0074] エポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも1個有する化合物(G)としては1価のフェノール類、2級アミン類、1価のカルボン酸類が例示できる。

[0075] 1価のフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール等が挙げられる。

[0076] 2級アミン類としては、例えば、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジドデシルアミン、ジステアリルアミン、ジエタノールアミン、ジアリルアミン等の脂肪族2級アミン、N-メチルアニリン、N-メチルトルイジン、N-メチルニトロアニリン、ジフェニルアミン、ジトリルアミン、ベンジルジメチルアミン等の芳香環含有2級アミン等が挙げられる。

[0077] 1価のカルボン酸類としては、例えば、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ステアリン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、トルイル酸、 $\alpha$ -ナフトエ酸、 $\beta$ -ナフトエ酸、フェニル酢酸等の芳香環含有1価カルボン酸を挙げることができる。

[0078] 架橋剤としては、例えばポリアミン類、酸無水物、3価以上のフェノール化合物、3

価以上のエポキシ樹脂などが挙げられる。

[0079] ポリアミン類としては、例えば、芳香族ポリアミン、脂肪族ポリアミン等が挙げられる。好ましくは、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

[0080] 酸無水物としては、前記の酸無水物と同様な化合物が好ましい。

[0081] 3価以上のフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロパン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-3-[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンを挙げる事ができる。

[0082] また、3価以上のエポキシ樹脂は、例えば3価以上のフェノール化合物または3価以上のアルコール化合物とエピハロヒドリンとの反応で得られる。3価以上のフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロパン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-3-[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等が挙げられる。3価以上のアルコールとしては、例えば、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

- [0083] ポリオール系樹脂の製造は、ビスフェノール類(i)、多価アルコール類(ii)、該多価アルコール類と酸無水物との反応物(iii)から選ばれる少なくとも1種(E)、エポキシ樹脂(F)、及びエポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも1個有する化合物(G)と、必要により架橋剤を重付加反応させて行うことが好ましい。この重付加反応の際、系内のエポキシ基1モル当量に対し、エポキシ基と反応し得る活性水素基量は合計で0.5〜2.0モル当量であることが好ましく、更には0.7〜1.5モル当量であることが好ましい。上記値が0.5より小さいときは、系はゲル化を起こしやすくなり、反応制御が困難となる場合があるため好ましくなく、上記値が2.0より大きいときは、反応終了時にモノマーが多く残存する場合があります、好ましくない。具体的には、例えば、エポキシ樹脂2〜3.5molに対して、エポキシ基と反応する活性水素を分子内に有する化合物として、ビスフェノールA0.01〜3mol、安息香酸0.005〜2mol、ステアリン酸0〜0.2mol、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物と無水フタル酸との反応物0〜1molを用いることで製造できる。
- [0084] 本発明のポリエーテルポリオール系樹脂(D)の製造において、重付加反応は、触媒を用いて行ってもよい。触媒としては、前述の多価アルコールと酸無水物の反応に用いることの出来る触媒と同様なものを例示することができる。本発明の樹脂の製造において、触媒を使用する場合、その使用量は、生成物量に対して、通常、1〜1000ppm、好ましくは5〜500ppmとなる量である。
- [0085] 本発明のポリオール系樹脂の製造における重付加反応においては、残存溶剤の観点から、溶剤は使用しない事が好ましいが、溶剤を用いることも可能である。好適な溶剤としては、キシレン、トルエン等の芳香族化合物、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶剤を例示することができる。これらの溶剤は1種単独でも2種以上を混合して使用することもできる。溶剤を使用する場合、その使用量は、通常、仕込み原料の質量の1〜100質量%、好ましくは5〜50質量%の割合となる量である。

- [0086] この重付加反応における反応温度は、触媒の種類や量にもよるが、120～200℃の範囲であることが好ましい。反応温度が200℃より高い場合は、触媒種によっては失活する恐れや、樹脂の熱による着色が著しくなることがある。
- [0087] また、反応は、一般的にはエポキシ当量、軟化点、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)などによって追跡することが可能である。本発明では、実質的にエポキシ基が消失した時点、すなわちエポキシ当量が20000g/当量以上となった時点を実験終点とする方法が好ましい。尚、本発明において、エポキシ当量はエポキシ基1g当量当たりのエポキシ樹脂の質量(g)を意味する。
- [0088] 本発明のポリオール系樹脂は、数平均分子量(Mn)が1000～20000の範囲のものが好ましく、より好ましくは1500～15000であり、特に好ましくは2500～5000の範囲のものである。Mnが1000未満の場合、樹脂強度および凝集力が低下するため、十分な耐久性および耐オフセット性を示さない場合があり、20000を超える場合、十分な定着性や光沢性を示さない場合がある。Mw/Mnは5～50であるものが好ましく、特に、10～35であるものが好ましい。Mw/Mnが5未満の場合、十分な耐オフセット性を示さない場合があり、50を超える場合は製造時の系内の粘度が高いため、反応の制御が困難となり、好ましくない場合がある。
- [0089] また、軟化点は、85～150℃のものが好ましく、特に、100～135℃のものが好ましい。ここで言う軟化点は軟化点測定装置(メトラー社製、FP90)を使用して、1℃/minの昇温速度で試料の軟化温度を測定したものである。軟化点が85℃未満の場合、耐久性の面で好ましくなく、135℃を超える場合は十分な定着性や光沢性を示さない場合がある。
- [0090] さらに、ガラス転移温度(Tg)は50℃～90℃のものが好ましく、特に55～70℃のものが、定着性、耐オフセット性および耐ブロッキング性の確保の点で好ましい。
- [0091] また、本発明で使用するポリオール系樹脂の水酸基価は、100～300KOHmg/gが好ましく、更に好ましくは150～250KOHmg/gである。このように分子鎖に多数の水酸基を有する構造を達成することにより、分子間の水素結合力により、樹脂の凝集力が高いものとなり、比較的分子量の小さいものでも、より現像耐久性に優れた

性能を発揮することができる。なお、本発明において、水酸基価は、樹脂1g中の水酸基をエステル化するのに必要な酸無水物を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数をいう。

[0092] 更に、ポリオール系樹脂を多価イソシアネートで鎖長延長したウレタン変性ポリオール系樹脂を使用すると、耐オフセット性が良好となるので好ましい。

[0093] この場合、ポリオール系樹脂の水酸基1モル当量に対してイソシアネート基として0.5モル当量以下で使用するものが好ましく、さらには0.3モル当量以下で使用するものが好ましい。0.5モル当量以上であると、十分な定着性を得られない場合がある。

[0094] 多価イソシアネートとしては、上述の多価イソシアネート(b)と同様な化合物が挙げられる。

[0095] ポリオール系樹脂と多価イソシアネートとを反応させる方法の好適な例としては、例えばポリオール系樹脂を二軸混練機に供給して混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物に多価イソシアネートを注入して熔融混練する方法を挙げることが出来る。上記の方法以外の反応器としては単軸押出機、スタティックミキサーや、通常の攪拌機付きの反応器も用いることができる。

[0096] 上記の反応温度の好ましい範囲は、上述のポリエステル樹脂(a)と多価イソシアネート(b)の反応における温度範囲と同様である。

[0097] 本発明において、トナー原料用樹脂微粒子(A)を水に分散してなる水性分散系を製造する際、乳化助剤を樹脂と共に用いても良い。

[0098] 本発明において乳化助剤とは、水性分散系を形成することを促進する働きをするものである。乳化助剤としては、公知の物を制限無く用いることが出来る。

[0099] 好ましい乳化助剤としては、スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂、スルホン酸基含有ビニル共重合体及びその金属塩類やアンモニウム塩類が挙げられる。他には、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースまたはそのナトリウム塩等の水に膨潤または溶解する熱可塑性樹脂も好ましい。本発明において、特にスルホン酸基含有ポリエステル系樹脂が乳化助剤として好適に用いられ、この時のスルホン酸基含有単量体はスルホン酸基含

有ポリエステル系樹脂の全酸成分に対して3モル%〜35モル%で含有されることが好ましい。また、上記の乳化助剤を数種組み合わせ使用しても良い。

- [0100] スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の原料であるスルホン酸基含有単量体としては、上述のものと同様なものが挙げられる。この中でもスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸金属塩が好適に用いられる。その使用量は特に限定はないが、スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の原料である全酸成分の35モル%以下が好ましく、更には25モル%以下が好ましい。上述の範囲にあることで、トナーの吸水を防ぐことができ、帯電安定性の良好なトナーを得ることができる。
- [0101] スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の原料は、前述のものと同様なものが好ましく用いられる。
- [0102] スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂のT<sub>g</sub>、テトラヒドロフラン(THF)可溶成分の数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、上述のものと同様であることが好ましい。
- [0103] これら以外の乳化助剤としては、アニオン界面活性剤を用いることもできる。アニオン界面活性剤としては、例えば第1級高級脂肪酸塩、第2級高級脂肪酸塩、第1級高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルジスルホン酸塩、スルホン酸化高級脂肪酸塩、高級脂肪酸硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級脂肪酸アミドのアルキロール化硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、アルキルベンゾイミダゾールスルホン酸塩等塩基性物質と反応してアニオン界面活性剤となるものが挙げられる。これらの界面活性剤のより具体的な化合物名は、たとえば堀口博著「合成界面活性剤」(昭和41年、三共出版)に開示してある物を例示することが出来る。
- [0104] 以下、本発明のトナー原料用樹脂微粒子(A)を用いたトナーについて詳述する。
- [0105] 本発明のトナーを製造するには、トナー原料用樹脂微粒子(A)の会合体を形成し、その会合体を熱融着する方法が好適に用いられる。
- [0106] トナー原料用樹脂微粒子(A)の会合体を形成する方法は、従来公知の会合体形成方法を制限無く用いることが出来る。好ましい方法としては、例えば、硫酸マグネシ

ウム、硫酸アルミニウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属やアルミニウムの水溶性の塩を水に溶解したものを凝集剤として添加し会合体を形成させる方法がある。また、凝集剤としてイオン性界面活性剤を添加して会合体を形成させる方法も用いる事が出来る。上記の界面活性剤としてはアルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

[0107] 本発明のトナーを得るための製造方法における会合体形成においては、本発明のトナー用樹脂微粒子が分散した分散系の他に、離型剤が分散した分散系、着色剤が分散した分散系、磁性粉が分散した分散系等を併用することもできる。この場合も上述の会合体形成方法を適用することが出来る。他の会合体形成方法としては、トナー用樹脂微粒子が分散した分散系、離型剤が分散した分散系、着色剤が分散した分散系、磁性粉が分散した分散系のうち少なくとも一種の分散系を他と逆の帯電状態とし、これらを混合することにより会合体を形成する方法もある。また、これらの会合体形成法を併用することも可能である。

[0108] 本発明において、上記会合体を形成する際、トナー表面構造制御を目的として多段階で会合体を形成させても良い。例えば、トナー用樹脂微粒子と、離型剤及び着色剤の会合体を形成させた後、離型剤や着色剤がトナー表面に露出することを防ぐために、本発明のトナー用樹脂微粒子が分散した分散系やその他公知の結着樹脂あるいは結着樹脂と乳化助剤から構成される分散系を添加し会合体表面に付着させることも可能である。この際、スチレン-アクリル系結着樹脂やポリオール系結着樹脂等、公知の結着樹脂が分散した分散系を後添加して会合体表面に付着させ表面制御することも可能である。

[0109] 上記の会合体は、熱融着して粒子としての安定性を高めることが好ましい。上記の熱融着は、会合体を構成する樹脂のガラス転移温度または融点以上、且つ、該樹脂の熱分解温度以下で行い、目的のトナー形状に応じて30分〜10時間で行うことが好ましい。具体的には、40℃〜180℃が好ましく、更には50℃〜140℃が好ましい。この熱融着は公知の加熱装置・器具で行うことができる。

[0110] 本発明のトナーの製造方法において、離型剤としては、融点が70〜155℃の従来



知られている離型剤を好ましく用いることが出来る。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン類の低分子量体、加熱により軟化点を有するシリコーン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪族アミド類やセラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、蜜蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックス、フィッシュアトロプシュワックス及びこれらの変性物等を使用することができる。これらの離型剤は水中にイオン性界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解質と共に分散し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理することにより、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の離型剤が分散した分散系が得られる。

[0111] 本発明のトナーの製造方法において、着色剤としては、従来知られている染料及び顔料を使用することができる。具体的には例えばカーボンブラック、マグネタイト、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ロードミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー、オイルブラック、アゾオイルブラックの他、より具体的な例としてニグロシン染料(C. I. No. 50415)、アニリンブルー(C. I. No. 50405)、チャコールブルー(C. I. No. azoec Blue 3)、クロームイエロー(C. I. No. 14090)、ウルトラマリンブルー(C. I. No. 7710 3)、デュボンオイルレッド(C. I. No. 26105)、オリエントオイルレッド # 330(C. I. No. 60505)、キノリンイエロー(C. I. No. 47005)、メチレンブルークロライド(C. I. No. 52015)、フタロシアニンブルー(C. I. No. 74160)、マラカイトグリーンオクサレート(C. I. No. 42000)、ランプブラック(C. I. No. 77266)、ローズベンガル(C. I. No. 45435)等を挙げることができる。本発明においては、着色剤の存在下で重合性単量体を重合せしめて表面処理した着色剤も使用することができる。着色剤の水性分散系は例えば、着色剤と界面活性剤を混合し公知の方法で水に分散させることによって得られる。

[0112] 本発明のトナーの製造方法において、帯電調整剤としては、従来公知の物を使用することが出来る。具体的には、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、アミン系或いはイミン系化合物、サリチル酸、アルキルサリチル酸の金

属化合物や含金属アゾ染料をはじめとする公知の帯電調整剤を適宜選択して使用することができる。ただし、イオン強度や廃水汚染の観点から水に溶解しにくいものが好ましい。

[0113] 本発明のトナーの製造方法において、磁性粉としては、例えばフェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、またはこれら金属を含む化合物が挙げられる。

[0114] 本発明のトナーの会合体形成におけるトナー用部材の配合比率は、本発明のトナー原料用樹脂微粒子(A)、着色剤、帯電調整剤、及び離型剤の質量の合計を100質量%とすると、本発明のトナー原料用樹脂微粒子(A)は、50〜99質量%、より好ましくは60〜95質量%である。着色剤は1質量%〜25質量%であることが好ましく、更には1質量%〜15質量%とすることが透明性の観点から好ましい。また、帯電調整剤は通常、0質量%〜10質量%で含有させることが好ましい。また、離型剤は、0質量%〜20質量%が好ましく、更には0質量%〜15質量%であることが好ましい。離型剤の量が上述の範囲にあることで、トナーの保存性が良好となる。また、本発明において着色剤、帯電調整剤、離型剤以外の他の成分、例えば磁性粉等を本発明の効果を損なわない範囲で配合することもできる。

[0115] 本発明において、着色剤、離型剤、帯電調整剤はトナーへの分散性を向上させる事を目的として、本発明のトナー原料用樹脂微粒子(A)を製造する際に添加していても良い。添加量は会合体形成におけるトナー用部材の配合比率と同じである。

[0116] 上述の様に、トナー原料用樹脂微粒子(A)の形成、会合体の形成、熱融着工程、更には適宜洗浄、乾燥等の工程を経て得られた粒子は、トナーとして好適に用いることが出来る。

[0117] なお、得られた静電荷現像用トナーの表面に対して該表面処理剤を添加することによって、トナーとキャリア、あるいはトナー相互の間に該表面処理剤が存在することになる。そのため、現像剤の粉体流動性が向上され、かつさらに現像剤の寿命をも向上させることが出来る。具体的な表面処理剤の例としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンクロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン超微粒子、シリコーンといった微粉末を挙げることが出来る。商

品名としては、AEROSIL 130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、R972、R972V、R972CF、R974、R976、RX200、R200、R202、R805、R812、R812S、TT600、MOX80、MOX170、COK84、酸化チタンT805、酸化チタンP25(以上、日本アエロジル社、およびテグザ社製)、CAB-O-SIL L90、LM130、LM150、M5、PTG、MS55、H5、HS5、LM150D、M7D、MS75D、TS720、TS610、TS530(以上、CABOT社製)などであが挙げられる。これらの表面処理剤の表面積としては、BET法による窒素吸着によった比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良い。該表面処理剤の添加量は、トナー100質量部に対して0.1～20質量部で使用することが好適である。

- [0118] 本発明により得られるトナーは種々の定着方法、例えば所謂オイルレスおよびオイル塗布ヒートロール法、フラツシュ法、オープン法、圧力定着法などに用いることができる。更に、本発明のトナーは、種々のクリーニング方法、例えば、所謂フアーブラシ法、プレート法などに用いることができるが、クリーニング工程を省略した画像形成方法でも使用できる。

### 実施例

- [0119] 以下に実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。各表中のデータの測定法は次の通りである。

- [0120] (ガラス転移温度)

本発明におけるガラス転移温度は、JIS K-7121に準拠して測定した。

- [0121] (酸価)

本発明において、酸価の測定は、中和滴定法により求めた。試料5gをキシレン/ジメチルホルムアミド=1/1(質量比)の混合溶剤50mlに溶解させ、指示薬としてフェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加えた後、0.1規定KOH水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から酸価(KOHmg/g)を算出した。

- [0122] (水酸基価)

本発明において、水酸基価は、酸無水物による逆滴定により求めた。ピリジン500

ml、フタル酸70g、イミダゾール10gを混合してフタル化試薬を調製した。樹脂2gに、該フタル化試薬5mlを加え、溶解させた後、100℃で1時間静置させた。その後、該樹脂溶液に水1ml、テトラヒドロフラン70ml、フェノールフタレイン／エタノール溶液を数滴加え、0.4規定NaOH水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から水酸基価(KOHmg/g)を算出した。

[0123] (金属定量分析)

本発明において、樹脂中の金属定量分析は、高周波プラズマ発光分析装置SPS1200A(セイコー電子工業社製)によって測定した。

[0124] (ビスフェノールA由来の構造単位の含有量分析)

本発明において、樹脂中のビスフェノールA由来の構造単位の含有量は、樹脂を加水分解し、NMR測定することで求めた。

[0125] (THF不溶成分量)

本発明において、THF不溶成分量は、以下の方法で求めた。約2.5gの樹脂と約47.5gのTHFを用いて約5質量%の溶液を調製した。以下、上記の樹脂質量とTHF質量の精秤値から求められる上記溶液の濃度を"RC"と表す。次いで、上記の溶液を25±3℃で12時間攪拌し、可溶成分を完全に溶解させた。次いで得られた溶液を16時間静置する。不溶部と上澄みとが分離した後、上澄み液約5gを採取して精秤した。更に、この溶液を150℃で1時間乾燥し、残った樹脂の質量を測定した。これらの値から上澄み液の濃度"SC"を計算した。

[0126] THF不溶成分量を、RC値とSC値とから下記の式によって求めた。

[0127]  $\text{THF不溶成分比率} = [(RC - SC) / RC] \times 100 (\%)$

トナー原料用樹脂微粒子を測定する場合は、樹脂微粒子の水性分散系を150℃で2時間乾燥した後、冷却固化した物を用いて測定した。

[0128] (多価イソシアネート由来構造、ビニル共重合体由来構造)

本発明においてTHF不溶成分中の多価イソシアネート由来構造及びトナー用樹脂微粒子中のビニル共重合体の存在はIR測定により確認した。

[0129] (分子量)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて求めた。測定は、市販の単分散標準ポリスチレンを標準とし、以下の条件で行った。

[0130] 検出器 ; SHODEX RI-71S(昭和電工製屈折率計)

移動相 ; テトラヒドロフラン

カラム ; 昭和電工製KF-G 1本、KF-807L 3本、KF800D 1本を直列に接続した

。

流速 ; 1.0 ml / 分

試料 ; 0.25% THF 溶液

なお、測定の信憑性は上記の測定条件で行ったNBS706ポリスチレン試料 (Mw=288,000, Mn=137,000, Mw/Mn=2.11) のMw/Mnが、 $2.11 \pm 0.10$  となることにより確認した。

[0131] (トナー原料用樹脂微粒子の粒径)

体積50%平均粒径(D50)、体積10%粒径(D10)及び体積90%粒径(D90)をマイクロトラックHRA(マイクロトラック社製)にて測定した。

[0132] (トナー粒径)

トナーの体積50%粒径はコールターカウンターにて測定した。

[0133] (有機溶剤の含有量)

測定対象となるトナー1重量部に2-プロパノールを2質量部加え、超音波で30分間分散し、冷蔵庫(5℃)で1日以上保存し、トナー中の溶媒を抽出した。上澄み液をガスクロマトグラフィーで分析し、トナー中の溶媒量を定量した。尚、トナー原料用微粒子の場合は二軸押出機より得られた高濃度乳化物を使用して測定した。

[0134] 装置; 島津GC-14A

カラム; CBP20-M 50-0.25

検出器; FID

注入量; 1-5  $\mu$ l

キャリアガス; He 2.5 kg/cm<sup>2</sup>

水素流量; 0.6 kg/cm<sup>2</sup>

空気流量; 0.5 kg/cm<sup>2</sup>

チャートスピード; 5mm/min

感度; Range101×Atten20

カラム温度; 40℃

Injection Temp.; 150℃

[0135] (樹脂の製造)

ポリエステル樹脂を使用した例を示す。

[0136] 樹脂(A-1-1)

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付けた。アクトコールKB300(三井武田ケミカル株式会社製ビスフェノールA誘導体) 24. 0mol、エチレングリコール(EG) 56. 0mol、トリメチロールプロパン(TMP) 10. 0mol、トリエチレングリコール(TEG) 4. 0mol、テレフタル酸(TPA) 83. 5mol、安息香酸(Benz A) 18. 3molを仕込みフラスコ内に窒素を導入しながら180〜240℃で脱水縮重合し樹脂(A-1-1)を得た。この樹脂の物性値を表1に示した。

[0137] 樹脂(A-1-2)〜樹脂(A-1-4)

原料の組成を表1に示したものとした他は、樹脂(A-1-1)の製造と同様にして、樹脂(A-1-2)〜樹脂(A-1-4)を製造した。それらの物性値も合わせて表1に示した。

[0138] [表1]

表1

樹脂		A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4
原料(モル部)	KB-300	24	28.5	24	0
	TMP	10	5	12	0
	EG	56	66.5	56	66
	DEG	0	0	0	24
	TEG	4	0	8	10
	TPA	83.5	96.5	85	60
	Benz A	18.3	25.5	0	0
	IPA	0	0	0	20
	5-スルホイソフタル酸	0	0	0	10
物性値	T <sub>g</sub> (°C)	45	51	36.6	49.4
	水酸基価(KOHmg/g)	22	3	87.8	6.5
	酸価(KOHmg/g)	2.1	24.7	12.8	2.5
	Mn	2800	2400	1830	2400
	Mw	15600	6000	6330	55000

KB-300:ビスフェノールA誘導体  
 TMP:トリメチロールプロパン  
 EG:エチレングリコール  
 DEG:ジエチレングリコール  
 TEG:トリエチレングリコール  
 TPA:テレフタル酸  
 Benz A:安息香酸  
 IPA:イソフタル酸

## [0139] 樹脂(A-2-1)

樹脂(A-1-1)70質量部、樹脂(A-1-4)30質量部の混合物を10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物にトリレンジイソシアネート(TDI)3.0質量部を供給して更に混練して樹脂(A-2-1)を得た。得られた樹脂のT<sub>g</sub>を表2に示した。

## [0140] 樹脂(A-2-2)〜樹脂(A-2-3)

原料の組成を表2に示したものとした他は、樹脂(A-2-1)の製造と同様にして、樹脂(A-2-2)、樹脂(A-2-3)を製造した。それらのT<sub>g</sub>も合わせて表2に示した。

## [0141] [表2]

表2

樹脂	A-2-1	A-2-2	A-2-3
原料樹脂 (質量部)	A-1-1 70	A-1-2 55	A-1-2 70
	A-1-4 30	A-1-3 15	A-1-3 30
		A-1-4 30	
TDI(質量部)	3	2.4	2.1
T <sub>g</sub> (°C)	62	52	54

## [0142] 樹脂(b1-1)

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、アクトコールKB300を12.8モル部、EGを30.0モル部、TMPを2.3モル部、TPAを43.5モル部、Benz Aを11.5モル部の比率で仕込み、ジブチル錫オキシサイドをモノマー総質量に対して0.3質量%添加し、フラスコ内に

窒素を導入しながら180～240℃で脱水縮重合し樹脂(b1-1)を得た。

この樹脂の物性値を表3に示した。

[0143] 樹脂(b1-2)～樹脂(b1-3)

原料の組成を表3に示したものとした他は、樹脂(b1-1)の製造と同様にして、樹脂(b1-2)、樹脂(b1-3)を製造した。それらの物性値も合わせて表3に示した。

[0144] 樹脂(b1-4)

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルを4.2モル部、EGを30.5モル部を仕込み、チタンラクテート(松本製薬工業株式会社製;オルガチックスTC-310)を0.2質量部を添加して180～220℃で脱メタノールを行った後、DEGを13.7モル部、TEGを6.3モル部、TPAを31.6モル部、IPAを13.7モル部を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら180～240℃で脱水縮重合し樹脂(b1-4)を得た。樹脂(b1-4)の物性値を表3に示した。

[0145] [表3]

表3

樹脂		b1-1	b1-2	b1-3	b1-4
原料(モル部)	KB-300	12.8	13.2	13	0
	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル	0	0	0	4.2
	EG	30	30.8	30.3	30.5
	DEG	0	0	0	13.7
	TEG	0	0	4.3	6.3
	TMP	2.3	2.3	6.5	0
	TPA	43.5	47.2	45.9	31.6
	Benz A	11.5	6.5	0	0
	IPA	0	0	0	13.7
	T <sub>g</sub> (℃)	53	61	37	50
物性値	水酸基価(KOHmg/g)	4.3	3	87.8	3.5
	酸価(KOHmg/g)	22.3	28	12.8	2.8
	Mn	1500	3400	1800	2500
	Mw	5900	9500	6300	54000
	ピーク分子量	5300	7000	5000	9800

[0146] 樹脂(b2-1)

窒素置換した5リットルフラスコにキシレン40.0質量部を仕込み、オイルバスにより加熱し還流下(内温138℃)においてスチレンを78.0質量部、アクリル酸n-ブチルを20.0質量部、グリシジルメタクリレート2.0質量部(全ビニル単量体の合計を100モル部とした時、2.6モル部に相当)、及びジ-*t*-ブチルパーオキサイド0.5質量部の混合物を5時間かけて連続滴下した。その後、1時間反応を継続して重合後、内温を130℃に保ち、ジ-*t*-ブチルパーオキサイドを0.5質量部を添加し、2時間反応



させて重合を終了した。得られた樹脂を190℃、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤を除去し、樹脂(b2-1)を得た。樹脂(b2-1)の物性値を表4に示した。

[0147] 樹脂(b2-2)

原料の組成を表4に示したものとした他は、樹脂(b2-1)の製造と同様にして、樹脂(b2-2)を製造した。それらの物性値も合わせて表4に示した。

[0148] [表4]

表4

樹脂		b2-1	b2-2
原料(質量部)	スチレン	78	75
	アクリル酸n-ブチル	20	17
	グリシジルメタクリレート	2	8
グリシジルメタクリレート(モル部)		2.6	10.2
物性値	T <sub>g</sub> (°C)	57	61
	Mn	8500	6000

グリシジルメタクリレート(モル部):全ビニル単量体の合計を100モルとしたときのグリシジルメタクリレートのモル数

[0149] 樹脂(b3-1)

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、NPGを14.5モル部、EGを33.7モル部、TPAを33.7モル部、IPAを15.2モル部、BenzAを2.9モル部仕込み、チタンラクテート(松本製薬工業株式会社製;オルガチックスTC-310)をモノマー総重量に対して0.2質量%添加し、フラスコ内に窒素を導入しながら180〜240℃で脱水縮重合し樹脂(b3-1)を得た。この樹脂の物性値を表5に示した。

[0150] 樹脂(b3-2)〜樹脂(b3-3)

原料の組成を表5に示したものとした他は、樹脂(b3-1)の製造と同様にして、樹脂(b3-2)、樹脂(b3-3)を製造した。それらの物性値も合わせて表5に示した。

[0151] 樹脂(b3-4)

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルを1.4モル部、NPGを14.5モル部仕込み、チタンラクテート(松本製薬工業株式会社製;オルガチックスTC-310)をモノマー総質量に対して0.2質量%を添加して、180〜220℃で脱メタノールを行った。その後、EGを33.7モル部、TPAを33.7モル部、IPAを13.7モル部、BenzAを2.9モル部仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら180〜240

℃で脱水縮重合し樹脂(b3-4)を得た。樹脂(b3-4)の物性値を表5に示した。

[0152] 樹脂(b3-5)

原料の組成を表5に示したものとした他は、樹脂(b3-4)の製造と同様にして、樹脂(b3-5)を製造した。それらの物性値も合わせて表5に示した。

[0153] [表5]

表5

樹脂		b3-1	b3-2	b3-3	b3-4	b3-5
原料(質量部)	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル	0	0	0	1.4	4.8
	NPG	14.5	13.3	13.6	14.5	14.5
	EG	33.7	31	31.7	33.7	33.7
	TEG	0	0	4.5	0	0
	TMP	0	2.3	3.6	0	0
	TPA	33.7	46.5	46.6	33.7	33.7
	IPA	15.2	0	0	13.7	10.4
	Benz A	2.9	7		2.9	2.9
物性値	T <sub>g</sub> (℃)	57	54	45	56	63
	水酸基価(KOHmg/g)	2.4	5	60.2	2.5	1.5
	酸価(KOHmg/g)	25.4	26	8.2	30	32
	Mn	2600	2600	3900	2300	2100
	Mw	6400	10000	16400	6000	5800
	ピーク分子量	6500	6300	8000	6100	5900

[0154] 樹脂(B1-1)

樹脂(b1-1)53質量部、樹脂(b1-3)17質量部、樹脂(b1-4)30質量部を混合した。該混合物はスルホン酸基を有する構造単位をポリエステル系樹脂(B)を構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.4モル%含む。これを10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物にトリレンジイソシアネート(TDI)を4.1質量部供給して更に混練して樹脂(B1-1)を得た。この樹脂の物性値を表6に示した。

[0155] 樹脂(B1-2)〜樹脂(B1-5)

原料の組成を表6に示したものとした他は、樹脂(B1-1)の製造と同様にして、樹脂(B1-2)〜樹脂(B1-5)を製造した。それらの物性値も合わせて表6に示した。

[0156] [表6]

表6

樹脂	B1-1		B1-2		B1-3		B1-4		B1-5	
原料樹脂(質量部)	b1-1	53	b1-2	53	b1-1	60	b1-1	45	b1-1	70
	b1-3	17	b1-3	17	b1-3	20	b1-3	15	b1-3	30
	b1-4	30	b1-4	30	b1-4	20	b1-4	40		
TDI(質量部)	4.1		4.3		3.9		2.5		2.5	
スルホン酸基(モル%)	1.4		1.4		1		1.9		0	
多価イソシアネート由来構造	有		有		有		有		有	
物性値	T <sub>g</sub> (°C)		55.1		58.5		57.6		53.6	
	THF不溶成分(質量%)		6.8		9		4.3		3.5	
	ピーク分子量		5500		7100		5400		5600	

スルホン酸基(モル%) : ポリエステル系樹脂を構成する多価カルボン酸由来の構造単位及び多価アルコール由来の構造単位の合計中のスルホン酸基を有する構造単位の割合。

多価イソシアネート由来構造 : THF不溶成分中の多価イソシアネート由来構造の有無

ピーク分子量 : THF可溶成分のピーク分子量

#### [0157] 樹脂(B2-1)

樹脂(b1-1)53質量部、樹脂(b1-3)14質量部、樹脂(b1-4)30質量部の混合物(該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.5モル%含む。)に対し樹脂(b2-1)3質量部を添加した混合物を10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを4.3質量部を供給して、更に混練して樹脂(B2-1)を得た。樹脂(B2-1)は、ビニル共重合体を3質量%含む。得られた樹脂のT<sub>g</sub>は56.0℃、THF不溶分7.1質量%であり、IRによりTHF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体を確認され、THF可溶分のピーク分子量は5400であった。

#### [0158] 樹脂(B2-2)ー樹脂(B2-4)

原料の組成を表7に示したものとした他は、樹脂(B2-1)の製造と同様にして、樹脂(B2-2)ー樹脂(B1-4)を製造した。それらの物性値も合わせて表7に示した。

#### [0159] [表7]

表7

樹脂		B2-1		B2-2		B2-3		B2-4	
原料樹脂(質量部)		b1-1	53	b1-1	51	b1-1	53	b3-1	53
		b1-3	14	b1-3	14	b1-3	14	b3-3	14
		b1-4	30	b1-4	29	b1-4	30	b3-5	30
		b2-1	3	b2-1	6	b2-2	3	b2-1	3
TDI(質量部)		4.3		4.3		4.3		2.1	
スルホン酸基含有量(モル%)		1.5		1.5		1.5		1.5	
ビニル共重合体含有量(質量%)		3		6		3		3	
多価イソシアネート由来構造		有		有		有		有	
物性値	T <sub>g</sub> (°C)	56		56.3		55.8		61	
	THF不溶分(質量%)	7.1		7.4		7.9		7.1	
	ピーク分子量	5400		5500		5500		6200	

ビニル共重合体含有量(質量%) : ポリエステル系樹脂中のビニル共重合体由来構造の含有率。

#### [0160] 樹脂(B3-1)

樹脂(b3-1)を53質量部、樹脂(b3-3)を17質量部、樹脂(b1-4)を30質量部混合した。該混合物はスルホン酸基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.2モル%含む。これを10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを2.1質量部供給して、更に混練して樹脂(B3-1)を得た。樹脂(B3-1)中に式(1)で表わされる構造及び錫は含まれていなかった。得られた樹脂の物性値を表8に示した。

#### [0161] 樹脂(B3-2)ー樹脂(B3-4)

原料の組成を表8に示したものとした他は、樹脂(B3-1)の製造と同様にして、樹脂(B3-2)ー樹脂(B3-4)を製造した。それらの物性値も合わせて表8に示した。

#### [0162] [表8]

表8

樹脂		B3-1		B3-2		B3-3		B3-4	
原料樹脂(質量部)		b3-1	53	b3-1	53	b3-2	53	b3-4	75
		b3-3	17	b3-3	17	b3-3	17	b3-3	25
		b1-4	30	b3-5	30	b3-5	30		
TDI(質量部)		2.1		2.1		2.1		2.1	
スルホン酸基含有量(モル%)		1.2		1.4		1.4		1.1	
多価イソシアネート由来構造		有		有		有		有	
ビスフェノールA由来の構造単位		無		無		無		無	
錫の含有量(ppm)		0		0		0		0	
物性値	T <sub>g</sub> (°C)	61		60.5		60.5		55.5	
	THF不溶分(質量%)	7		7.4		7.4		10	
	ピーク分子量	6700		6100		6100		6000	

[0163] トナーとしての性能は、以下の方法と基準で評価した。

[0164] (定着性)

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ロールの定着速度は210

mm/secとし、熱ローラーの温度を5℃ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム(トンボ鉛筆社製)により、0.5Kgfの荷重をかけ、10回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が60%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧(温度22℃, 相対湿度55%)とした。

- 1 ;           最低定着温度 ≤ 170℃
- 2 ; 170℃ < 最低定着温度 ≤ 190℃
- 3 ; 190℃ < 最低定着温度

[0165] (耐オフセット性)

上記最低定着温度の測定に準じて行った。すなわち、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行った。次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察した。前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、上記複写機の雰囲気は、温度22℃, 相対湿度55%とした。

- 1 ; 240℃ ≤ オフセット発生温度
- 2 ; 220℃ ≤ オフセット発生温度 < 240℃
- 3 ;           オフセット発生温度 < 220℃

[0166] (クリーニング性)

上記複写機にて22℃、相対湿度55%で5000枚の連続複写を行った後の、感光体の汚染性を目視評価した。

- 1 ; 全く汚れていない。
- 2 ; 僅かに汚れている。

3 ; かなり汚れている。

[0167] (保存性)

温度45℃、相対湿度60%の環境条件下にトナーを24時間放置後、150メッシュのふるいに5gのせ、パウダーテスター(細川粉体工学研究所)の加減抵抗機を目盛りを3にして、1分間振動を加える。振動後の150メッシュのふるいの上に残った質量を測定し、残存質量比を求めた。

1 ; 25%より小さい

2 ; 25%以上40%以下

3 ; 40%より大きい

[0168] 実施例1

樹脂(A-2-1)を91質量部に対してカーボンブラックREGAL330R(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)を5質量部、精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製)を3質量部、及び帯電調整剤BONTRON

S-34(オリエント化学工業株式会社製)を1質量部ヘンシェルミキサーにて分散混合した。これを二軸混練機

PCM30-41.5(株式会社池貝製)に3.6kg/hrで供給し、140℃で熔融混練すると共に、押出し機のベント部に設けた供給口から蒸留水を960g/hrで連続的に供給して微粒子を水に分散してなる水性分散系を得た。得られた微粒子の体積50%平均粒径(D50)は0.29 $\mu$ mであった。

[0169] この水性分散系の固形分の割合が20質量%となるように調整した。この水性分散系300gと2重量%塩化ナトリウム水溶液400gをステンレスフラスコに入れCLEARMIX(エムテック株式会社製)にて30℃にて30分攪拌混合し所定の粒径に会合せしめた。その後、蒸留水800gを添加し90℃で6時間保持して熱融着させ、室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行った。この様にして得られた固形分100質量部に対し、疎水性シリカ(エアロジルR972

日本エアロジル社製)0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーのD50は7.5 $\mu$ mであった。このトナーを、市販の複写機を用いて定着性とオフセット性を判定し、更に熱ローラーの汚染性の程度を調べた。また、クリーニング性、保存性

試験を行った。それらの結果を表9に示す。

[0170] 実施例2

原料として樹脂(A-2-2)を用い、塩化ナトリウム水溶液の濃度を1.5質量%とした以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。評価結果を表9に示す。

[0171] 実施例3

原料として樹脂(A-2-3)を64質量部、乳化助剤としてWR-901(日本合成化学工業株式会社製)を27質量部用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。評価結果を表9に示す。

[0172] 実施例4

原料として樹脂(A-2-3)を64質量部、乳化助剤としてWR-960(日本合成化学工業株式会社製)を27質量部用い、押出し機のベント部に設けた供給口から0.1規定水酸化ナトリウム水溶液を960g/hrで連続的に供給した以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。評価結果を表9に示す。

[0173] 実施例5

原料として樹脂(A-2-3)を81質量部、乳化助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを10質量部用いた以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。評価結果を表9に示す。

[0174] 実施例6

樹脂(A-2-2)99質量部、帯電調整剤としてBONTRON S-34(オリエント化学工業株式会社製)1質量部をヘンシェルミキサーにて分散混合した。その後、二軸混練機PCM30-41.5(株式会社池貝製)に3.6kg/hrで供給し140℃で熔融混練すると共に、押出し機のベント部に設けた供給口から蒸留水を960g/hrで連続的に供給して微粒子を水に分散してなる水性分散系を得た。得られた微粒子のD50は0.23  $\mu\text{m}$ であった。この水性分散系の固形分の割合を20質量%となるように調整した。

[0175] また、精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製)を20.0質量部、ネオペレックスF-25(花王社製)を2.0質量部、イオン交換水を78.0質量部を140℃に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5 \text{N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤の水性分散系を得た。この分散系中の離型剤のD50は0.12  $\mu\text{m}$ であ

った。

[0176] また、カーボンブラックREGAL330R(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製) 20.0質量部、ネオペレックスF-25(花王株式会社製) 5.0質量部、イオン交換水75.0質量部を混合し、本田電子(株)製超音波洗浄機W-113にて発振周波数28kHzで10分間分散して着色剤の水性分散系を得た。この分散系中の着色剤のD50は $0.15\mu\text{m}$ であった。

[0177] この微粒子の水性分散系270g、着色剤の分散系20g、離型剤の分散系10gと2重量%塩化ナトリウム水溶液400gをステンレスフラスコに入れCLEARMIX(エムテック株式会社製)にて30℃にて30分攪拌混合し、所定の粒径に会合せしめた。その後、蒸留水800gを添加し90℃で6時間保持して熱融着させ、室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行った。得られた固形分100質量部に対し疎水性シリカ(エアロジルR972

日本エアロジル社製) 0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は $6.5\mu\text{m}$ であった。このトナーの評価結果を表9に示す。

[0178] [表9]

表9

実施例 / 比較例 No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
原料樹脂		A-2-1	A-2-2	A-2-3	A-2-3	A-2-3	A-2-2	A-2-1
樹脂微粒子	D50( $\mu\text{m}$ )	0.29	0.3	0.28	0.35	0.31	0.23	—
	D90/D10	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	—
	(ppm)	10未満	10未満	10未満	10未満	10未満	10未満	—
トナー	D50( $\mu\text{m}$ )	7.5	6.2	6.5	7.5	6.2	6.5	11.3
	D90/D10	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.1
	有機溶媒含有量(ppm)	10未満	10未満	10未満	10未満	10未満	10未満	840
	定着性	1	1	1	1	1	1	1
	耐オフセット性	1	1	1	1	1	1	2
	クリーニング性	1	1	1	1	1	1	3
保存性		1	1	1	1	1	1	3

[0179] 実施例7

樹脂(B1-1) 100質量部を二軸混練機PCM30-41.5(株式会社池貝製)に3.6kg/hrで供給し、140℃で熔融混練すると共に、押出し機のベント部に設けた供給口から蒸留水を960g/hrで連続的に供給してトナー用樹脂微粒子の水性分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径(D50)は $0.32\mu\text{m}$ 、D90/D10=2.1であり、THF不溶分を5.0質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は5500であった。この分



散系中のトナー用樹脂微粒子の割合を30質量%となるように調整した。

- [0180] 精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製)20.0質量部、ネオペレックスF-25(花王社製)2.0質量部、イオン交換水78.0質量部を140℃に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤が分散した分散系を得た。この分散系中の離型剤の体積50%平均粒径は $0.12 \mu\text{m}$ であった。
- [0181] また、カーボンブラックREGAL330R(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)20.0質量部、ネオペレックスF-25(花王株式会社製)5.0質量部、イオン交換水75.0質量部を混合し、本田電子(株)製超音波洗浄機W-113にて発振周波数28 kHzで10分間分散して着色剤が分散した分散系を得た。この分散系中の着色剤の体積50%平均粒径は $0.15 \mu\text{m}$ であった。
- [0182] トナー用樹脂微粒子を含む分散系310質量部、着色剤分散系20質量部、離型剤分散系20質量部と0.75重量%水酸化ナトリウム水溶液500gをステンレスフラスコに入れCLEARMIX(エムテック株式会社製)にて30℃、5000rpmにて30分攪拌混合した後、65℃、8000rpmで所定の粒径になるまで会合せしめた。その後、蒸留水800質量部を添加し85℃で4時間保持して熱融着させ、室温に冷却後、0.5質量%の塩化カルシウム水溶液50質量部添加した後、濾過、洗浄、乾燥を行った。得られた固形分100質量部に対し疎水性シリカ(エアロジルR972 日本エアロジル社製)0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は $4.7 \mu\text{m}$ であった。
- [0183] このトナーの定着性、耐オフセット性を判定し、更に熱ローラーの汚染性の程度を調べた。また、クリーニング性、保存性、帯電性を判定した。評価結果を表10に示す。
- [0184] 実施例8～実施例10
- 原料を表10に示したものとした以外は実施例1と同様にして微粒子の分散系、トナーを製造し評価を行った。評価結果を表10に示す。
- [0185] [表10]

表10

実施例 / 比較例 No.		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例19	比較例2	比較例3	比較例4
原料樹脂		B1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-1	—	B1-5	B1-1
樹脂微粒子	D50 ( $\mu\text{m}$ )	0.32	0.25	0.49	0.24	0.25	—	—	—
	D90/D10	2.1	2.3	3	2.1	2.3	—	—	—
	有機溶媒含有量	10未満	10未満	10未満	10未満	10未満	—	—	—
	THF不溶分含有量(質)	5	7	28	2	52	—	—	—
	多価イソシアネート由	有	有	有	有	有	—	—	—
	ピーク分子量	5500	7000	5400	5500	7000	—	—	—
トナー	D50 ( $\mu\text{m}$ )	4.7	5	6.3	4.9	6	6.1	6.5	6
	D90/D10	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.1	2.8
	有機溶媒含有量	10未満	10未満	10未満	10未満	10未満	520	840	10未満
	定着性	1	1	1	1	1	2	1	2
	耐オフセット性	1	1	1	1	1	3	1	2
	クリーニング性	1	1	1	1	1	1	3	1
	保存性	1	1	1	1	1	1	3	1
	帯電性能	1	1	1	1	1	1	2	1

## [0186] 実施例11

樹脂(B1-1)の代わりに樹脂(B2-1)を用いた以外は実施例7と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径(D50)は $0.30\mu\text{m}$ 、D90/D10=1.5であり、THF不溶分を5.2質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF可溶分のピーク分子量は5500であった。この分散系を用いて実施例7と同様にしてトナーを得た。得られたトナーのD50は $4.7\mu\text{m}$ であった。

## [0187] 実施例12～実施例14

原料を表11に示したのものとした以外は実施例11と同様にして微粒子の分散系、トナーを製造し評価を行った。評価結果を表11に示す。

## [0188] [表11]

表11

実施例 / 比較例 No.		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
原料樹脂		B2-1	B2-2	B2-3	B2-4
樹脂微粒子	D50 ( $\mu\text{m}$ )	0.3	0.35	0.31	0.32
	D90/D10	1.5	1.6	1.5	1.5
	有機溶媒含有量	10未満	10未満	10未満	10未満
	THF不溶分含有量(質)	5.2	5.8	6	5.3
	多価イソシアネート由	有	有	有	有
	ビニル共重合体由来	有	有	有	有
	ピーク分子量	5500	5500	5500	6100
トナー	D50 ( $\mu\text{m}$ )	4.7	5.5	5	4.8
	D90/D10	1.5	1.5	1.5	1.5
	有機溶媒含有量	10未満	10未満	10未満	10未満
	定着性	1	1	1	1
	耐オフセット性	1	1	1	1
	クリーニング性	1	1	1	1
	帯電性能	1	1	1	1

## [0189] 実施例15

樹脂(B1-1)の代わりに樹脂(B3-1)を用いた以外は実施例7と同様にしてトナー

用樹脂微粒子を分散してなる水性分散系を得た。この樹脂微粒子中には、ビスフェノールA由来構造及び錫は含まなかった。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径(D50)は0.31 $\mu$ m、D90/D10=2.0であり、THF不溶分を5.3質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は6700であった。この分散系を用いて実施例7と同様にしてトナーを得た。得られたトナーのD50は4.9 $\mu$ mであった。評価結果を表12に示す。

[0190] 実施例16ー実施例18

原料を表12に示したものとした以外は実施例15と同様にして微粒子の分散系、トナーを製造し評価を行った。評価結果を表12に示す。

[0191] [表12]

表12

実施例 / 比較例 No.		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
原料樹脂		B3-1	B3-2	B3-3	B3-4
樹脂微粒子	D50( $\mu$ m)	0.31	0.29	0.29	0.4
	D90/D10	2	2	2	2.5
	有機溶媒含有量(ppm)	10未満	10未満	10未満	10未満
	THF不溶分含有量(質)	5.3	5.9	5.8	7.9
	多価イソシアネート由	有	有	有	有
	ピーク分子量	6700	6100	6000	6000
	ビスフェノールA由来構	無	無	無	無
	錫含有量(ppm)	0	0	0	0
トナー	D50( $\mu$ m)	4.9	4.7	4.8	5.1
	D90/D10	1.5	1.5	1.5	1.5
	有機溶媒含有量(ppm)	10未満	10未満	10未満	10未満
	定着性	1	1	1	1
	耐オフセット性	1	1	1	1
	クリーニング性	1	1	1	1
	保存性	1	1	1	1
	帯電性能	1	1	1	1

[0192] 実施例19

樹脂(B1-1)を用いて実施例7と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径(D50)は0.32 $\mu$ m、D90/D10=2.1であり、THF不溶分を7.0質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は7000であった。この分散系を用いて0.78%塩化ナトリウム水溶液を用いるほかは実施例7と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は6.0 $\mu$ mであった。評価結果を表10に示す。

[0193] 比較例1

樹脂(A-2-1)を91質量部に対してカーボンブラックREGAL330R(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)5質量部及び精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製)3質量部及び帯電調整剤BONTRON

S-34(オリエント化学工業株式会社製)1質量部と酢酸エチル100質量部をボールミルで48時間分散した。これをステンレスフラスコに蒸留水100質量部入れ

CLEARMIX(エムテック株式会社製)にて攪拌しながら上記分散液50質量部をゆっくり投入して混合懸濁した。その後減圧下で溶媒を除去し、洗浄、乾燥を行い、得られた固形分100質量部に対し疎水性シリカ(エアロジルR972

日本エアロジル社製)0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径(D50)は11.3  $\mu\text{m}$ であった。このトナーの評価結果を表9に示す。

[0194] 比較例2

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、イオン交換水47.6質量部、スチレン37.0質量部、n-ブチルアクリレート3.0質量部、アクリル酸0.6質量部、ドデカンチオール

2.4質量部、4臭化炭素0.4質量部、ネオペックスF-25(花王社製)4.0質量部をフラスコに投入し、フラスコ中で分散、乳化し10分ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム0.4質量部を溶解したイオン交換水5.0質量部を投入し、窒素置換を行った。フラスコを攪拌しながら70℃にて、5時間乳化重合を行った。これにより、体積50%平均粒径0.16nm、Tg59℃、重量平均分子量12000のスチレン系樹脂分散液1を得た。

[0195] また、5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、イオン交換水50.2質量部、スチレン28.0質量部、n-ブチルアクリレート12.0質量部、アクリル酸0.8質量部、ネオペレックスF-25(花王株式会社製)4.0質量部をフラスコに投入し、フラスコ中で分散、乳化し10分ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム0.3質量部を溶解したイオン交換水5.0質量部を投入し、窒素置換をおこなった。フラスコを攪拌しながら70℃にて、5時間乳化重合を行った。これにより、体積50%平均粒径105nm、Tg53℃、重量平均分子量55万のスチ

レン系樹脂分散液2を得た。

- [0196] また、精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製) 20. 0質量部、ネオペレックスF-25(花王社製) 2. 0質量部、イオン交換水78. 0質量部を140℃に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤分散液を得た。この離型剤分散液の体積50%平均粒径は $0. 12 \mu\text{m}$ であった。また、カーボンブラックREGAL330R(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製) 20. 0質量部、ネオペレックスF-25(花王社製) 5. 0質量部、イオン交換水75. 0質量部を混合し、本田電子(株)製超音波洗浄機W-113にて発振周波数28kHzで10分間分散して着色剤分散液を得た。この着色剤分散液の体積50%平均粒径は $0. 15 \mu\text{m}$ であった。

- [0197] 上記のスチレン系樹脂分散液1を180g、スチレン系樹脂分散液2を80g、着色剤分散液30g、離型剤分散液30g、サニゾールB50(花王株式会社製) 1. 5gを丸型フラスコ中でホモミキサーで混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら50℃まで加熱した。50℃で1時間保持した。その後、ここにネオペックスF-25 9. 0gを追加した後、フラスコを密閉して、攪拌を継続しながら105℃まで加熱し、3時間保持した。室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行い、得られた固形分100質量部に対し疎水性シリカ(エアロジルR972 日本エアロジル社製) 0. 1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は $6. 1 \mu\text{m}$ であった。このトナーの定着性、耐オフセット性を判定し、更に熱ローラーの汚染性の程度を調べた。また、クリーニング性、保存性、帯電性を判定した。このトナーの評価結果を表10に示す。

- [0198] 比較例3

カーボンブラックREGAL330R(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製) 15質量部、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製) 3. 5質量部、ジエチルエーテル81. 5質量部の混合物をボールミルにて5時間分散した後、50℃で減圧して脱溶剤し、カーボンブラックの前処理を行った。このカーボンブラック4質量部と、樹脂(A1-5)を92質量部と、精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製) 4質量部とジエチルエーテル150質量部とジ

クロロメタン150質量部をボールミルで24時間分散した。ステンレスフラスコにアラビアゴム2%水溶液500質量部入れCLEARMIX(エムテック株式会社製)にて攪拌しながら上記分散液50質量部をゆっくり投入して8000rpmで8分間混合分散した。この分散液を2000質量部の蒸留水に入れ、75℃で8時間スリーワンモーターで攪拌した後、95℃で1時間した。これに蒸留水1000質量部入れ、室温まで冷却し、洗浄、乾燥を行い、得られた固形分100質量部に対し疎水性シリカ(エアロジルR972 日本エアロジル社製)0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は6.5  $\mu\text{m}$ であった。このトナーの定着性、耐オフセット性を判定し、更に熱ローラの汚染性の程度を調べた。また、クリーニング性、保存性、帯電性を判定した。評価結果を表10に示す。

[0199] 比較例4

樹脂(B1-1)を100部に対してカーボンブラックREGAL330R(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)4.3部及び精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製)4.3部をヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸混練機PCM30(池貝鉄工株式会社製)にて180℃で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た。この組成物をハンマーミルにて粗粉碎した後、ジェット粉碎機(日本ニューマチック社製IDS2型)にて微粉碎し、次いで気流分級してトナー粒子を得た。得られたトナー粒子100質量部に対し疎水性シリカ(エアロジルR972 日本エアロジル社製)0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は6.0  $\mu\text{m}$ であった。評価結果を表10に示す。

[0200] (樹脂の製造方法)

樹脂としてポリエーテルポリオール系樹脂を用いた。

[0201] 樹脂(C-1)

攪拌装置、温度計、窒素導入口、および還流管を備えたセパラブルフラスコに、ポリオキシプロピレン-(1,1)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(KB-280、三井武田ケミカル株式会社製)91質量部、無水フタル酸70質量部を仕込み、系が均一になるまで内温100℃で攪拌した。次に、触媒としてベンジルジメチルアミン(B

DMA)0.08質量部を添加後、130℃まで昇温し6時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却後、ビスフェノールA110質量部、低分子量ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂[エポミック(登録商標)R140P、三井化学株式会社製、エポキシ当量:188(g/当量)]340質量部、高分子量ビスフェノールA型固形エポキシ樹脂[エポミック(登録商標)R309、三井化学株式会社製、エポキシ当量:2630(g/当量)]128質量部、安息香酸52質量部、およびステアリン酸9質量部を仕込み、80℃でテトラメチルアンモニウムクロリド50%水溶液0.03質量部を加えた。160℃で1時間反応後、更に、テトラメチルアンモニウムクロリド50%水溶液0.03質量部を加えた。還流管を減圧蒸留装置に替え、減圧度を徐々に高めながら水を留去した。1時間後、減圧度は1333Pa(10mmHg)に達した。さらに2時間攪拌した後、反応系内の圧力を常圧に戻し、攪拌を7時間継続した。この時点で、生成したポリオール樹脂をサンプリングしてエポキシ当量を測定し、エポキシ当量が20000以上であることを確認した後、生成したポリオール樹脂をフラスコから抜き出し、樹脂A-1を得た。得られた樹脂の軟化点は124℃、T<sub>g</sub>:59℃、M<sub>n</sub>:3400、M<sub>w</sub>:75000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>:22、水酸基価:158KOHmg/gであった。

[0202] 樹脂(C-2)

攪拌装置、温度計、窒素導入口、および還流管を備えたセパラブルフラスコに、ポリオキシプロピレン-(1,1)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(KB-280三井武田ケミカル株式会社製)91質量部、無水フタル酸70質量部を仕込み、系が均一になるまで内温100℃で攪拌した。次に、触媒としてベンジルジメチルアミン(BDMA)0.08質量部を添加後、130℃まで昇温し6時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却後、ビスフェノールA233質量部、低分子量ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂[エポミック(登録商標)R140P、三井化学株式会社製、エポキシ当量:188(g/当量)]603質量部、高分子量ビスフェノールA型固形エポキシ樹脂[エポミック(登録商標)R309、三井化学株式会社製、エポキシ当量:2630(g/当量)]123質量部、安息香酸90質量部、およびステアリン酸22質量部を仕込み、80℃でテトラメチルアンモニウムクロリド50%水溶液0.03質量部を加えた。160℃で1時間反応後、更に、テトラメチルアンモニウムクロリド50%水溶液0.03質量部を加えた。

還流管を減圧蒸留装置に替え、減圧度を徐々に高めながら水を留去した。1時間後、減圧度は1333Pa(10mmHg)に達した。さらに2時間攪拌した後、反応系内の圧力を常圧に戻し、攪拌を7時間継続した。この時点で、生成したポリオール樹脂をサンプリングしてエポキシ当量を測定し、エポキシ当量が20000以上であることを確認した後、生成したポリオール樹脂をフラスコから抜き出し、樹脂A-2を得た。得られた樹脂の軟化点は113℃、Tg:60℃、Mn:2900、Mw:21000、Mw/Mn:7.2、水酸基価:141KOHmg/gであった。

[0203] 樹脂(C-3)

樹脂(C-2)100質量部を10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にトリレンジイソシアネート(TDI)2.0質量部を供給して更に混練して樹脂(C-3)を得た。得られた樹脂のTg:63℃、Mn:3000、Mw:90000、Mw/Mn:30、水酸基価:136(KOHmg/g)であった。

[0204] 乳化助剤(D-1)

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、エチレングリコール(EG)66.0mol、トリエチレングリコール(TEG)10.0mol、ジエチレングリコール(DEG)24.0mol、テレフタル酸(TPA)60.0mol、イソフタル酸(IPA)20mol、5-ナトリウムスルホイソフタル酸20.0molを仕込みフラスコ内に窒素を導入しながら180～240℃で脱水縮重合し乳化助剤(D-1)を得た。(D-1)のTg:47℃、Mn:2300、Mw:50000であった。

[0205] ここでは、トナーとしての性能は以下のように評価した。

[0206] (定着性)

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ローラーの定着速度は190mm/秒とし、熱ローラーの温度を5℃ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム(株式会社トンボ鉛筆製)により、1.0kgfの荷重をかけ、6回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が60%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着



装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧(温度22℃, 相対湿度55%)とした。

(評価基準)

- 1 ; 最低定着温度  $\leq$  160℃
- 2 ; 160℃ < 最低定着温度

[0207] (耐オフセット性)

上記最低定着温度の測定に準じておこなった。すなわち、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行った。次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着装置に送り、転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察した。前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、上記複写機の雰囲気は、温度22℃, 相対湿度55%とした。

(評価基準)

- 1 ; 170℃  $\leq$  オフセット発生温度
- 2 ; オフセット発生温度 < 170℃

[0208] (光沢性)

上記最低定着温度の測定に準じて150℃で定着させたベタ画像を作製し、グロスメーターGM-3D(ムラカミカラーラボ社製)にて入射角度75°にて測定を行った。

(評価基準)

- 1 ; 10%  $\leq$  光沢度
- 2 ; 光沢度 < 10%

[0209] (クリーニング性)

上記複写機にて22℃、相対湿度55%で5000枚の連続複写を行った後の、感光体の汚染性を目視評価した。

(評価基準)

- 1 ; 全く汚れていない。
- 2 ; 汚れが確認できる。

## [0210] (保存性)

温度40℃、相対湿度60%の環境条件下に24時間放置したトナー5gを150メッシュのふるいにのせ、パウダーテスター(細川粉体工学研究所)の加減抵抗機を目盛りを3にして、1分間振動を加える。振動後の150メッシュのふるいの上に残った質量を測定し、残存質量比を求めた。

(評価基準)

1 ; 残存質量比 < 25%

2 ; 25% ≤ 残存質量比

## [0211] 実施例20

樹脂(C-1)を64.8質量部、乳化助剤(D-1)を27.8質量部、シアン顔料FG7351(東洋インキ製造株式会社製)5質量部、精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製)2.3質量部をヘンシェルミキサーにて分散混合した。これを二軸混練機PCM30-41.5(株式会社池貝製)に3.6kg/hrで供給し、100℃で熔融混練すると共に、押出し機のベント部に設けた供給口から蒸留水を1.3kg/hrで連続的に供給して微粒子水性分散体を得た。得られた微粒子水性分散体の体積50%平均粒径は0.6  $\mu\text{m}$ であった。この微粒子水性分散体の固形分を30質量%となるように調整した。この微粒子水性分散体200gと0.5質量%水酸化ナトリウム水溶液200gをステンレスフラスコに入れCLEARMIX(エムテック株式会社製)にて30℃にて30分攪拌混合後、蒸留水350gを添加し70℃で6時間保持して会合・融着させ、室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行った。この様にして得られた固形分100質量部に対し、疎水性シリカ(アエロジルR972

日本アエロジル株式会社製)0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は7.2  $\mu\text{m}$ であった。このトナーを、市販の複写機を用いて定着性とオフセット性を判定し、更に光沢性を調べた。また、クリーニング性、保存性試験を行った。それらの結果を、その他の実施例及び比較例の結果とあわせて表13に示す。

## [0212] 実施例21～実施例22

表13に示した原料を用いた以外は実施例20と同様にしてトナーを得た。評価結果

を表13に示す。

[0213] 実施例23

乳化助剤(D-1)の代わりにスルホン酸基含有ポリエステルであるニチゴーポリエスターWR-901(日本合成化学工業株式会社製)を用いた以外は実施例20と同様にしてトナーを得た。評価結果を表13に示す。

[0214] 実施例24

乳化助剤(D-1)の代わりにスルホン酸基含有ポリエステルであるニチゴーポリエスターW-0223(日本合成化学工業株式会社製)を用いた以外は実施例20と同様にし  
てトナーを得た。評価結果を表13に示す。

[0215] 実施例25

樹脂(C-1)を64.8質量部、スルホン酸基含有ポリエステルであるニチゴーポリエスターW-0223(日本合成化学工業株式会社製)27.8質量部を二軸混練機PCM 30-41.5(株式会社池貝製)に3.6kg/hrで供給し120℃で熔融混練すると共に、押出し機のベント部に設けた供給口から蒸留水を1.3kg/hrで連続的に供給して微粒子水性分散体を得た。得られた微粒子水性分散体の体積50%平均粒径は0.5 $\mu$ mであった。この微粒子水性分散体の固形分を20質量%となるように調整した。また、精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製)20.0質量部、ネオペレックスF-25(花王株式会社製)2.0質量部、イオン交換水78.0質量部を140℃に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで560 $\times$ 105N/m<sup>2</sup>の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤分散液を得た。この離型剤分散液の体積50%平均粒径は0.12 $\mu$ mであった。また、シアン顔料FG7351(東洋インキ製造株式会社製)20.0質量部、ネオペレックスF-25(花王株式会社製)5.0質量部、イオン交換水75.0質量部を混合し、超音波洗浄機W-113(本多電子株式会社製)にて発振周波数28kHzで10分間分散して着色剤分散液を得た。この着色剤分散液の体積50%平均粒径は0.15 $\mu$ mであった。この微粒子水性分散体270g、着色剤分散液20g、離型剤分散液10gと2質量%水酸化ナトリウム水溶液400gをステンレスフラスコに入れCLEARMIX(エムテック株式会社製)にて30℃にて30分攪拌混合後、

蒸留水800gを添加し70℃で6時間保持して会合・融着させ、室温に冷却後、濾過、洗淨、乾燥を行った。得られた固形分100質量部に対し疎水性シリカ(アエロジルR972

日本アエロジル株式会社製)0.1質量部を添加混合してトナーを得た。評価結果を表13に示す。

[0216] 実施例26

シアン顔料FG7351(東洋インキ製造株式会社製)の代わりにマゼンタ顔料TONE R MAGENTA E02(クラリアント社製)を用いた以外は実施例20と同様にしてトナーを得た。評価結果を表13に示す。

[0217] 実施例27

シアン顔料FG7351(東洋インキ製造株式会社製)の代わりにイエロー顔料TONE R YELLOW HG VP2155(クラリアント社製)を用いた以外は実施例20と同様にしてトナーを得た。評価結果を表13に示す。

[0218] 比較例4

比較例1と同様の方法でトナーを製造し、評価を行った。評価結果を表13に示す。

[0219] 比較例5

樹脂(C-1)を92質量部に対してシアン顔料FG7351(東洋インキ製造株式会社製)5質量部及び精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製)3質量部、酢酸エチル200質量部をボールミルで48時間分散した。ステンレスフラスコに蒸留水200質量部、第三リン酸カルシウム10%スラリー100質量部を入れCLEARMIX(エムテック株式会社製)にて攪拌しながら上記分散液100質量部をゆっくり投入して混合懸濁した。その後減圧下で溶媒・第三リン酸カルシウムを除去し、洗淨、乾燥を行い、得られた固形分100質量部に対し疎水性シリカ(アエロジルR972

日本アエロジル社製)0.1質量部を添加混合してトナーを得た。評価結果を表13に示す。

[0220] [表13]

表13

実施例 / 比較例 No.		実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
原料樹脂		C-1	C-2	C-3	C-1	C-1
乳化助剤		D-1	D-1	D-1	WR-901	W-0223
樹脂微粒子	D50( $\mu\text{m}$ )	0.6	1.1	0.5	0.9	0.6
	D90/D10	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	有機溶媒含有量(ppm)	10未満	10未満	10未満	10未満	10未満
トナー	D50( $\mu\text{m}$ )	7.2	6.0	6.5	7.1	7.3
	D90/D10	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	有機溶媒含有量(ppm)	10未満	10未満	10未満	10未満	10未満
	定着性	1	1	1	1	1
	耐オフセット性	1	1	1	1	1
	クリーニング性	1	1	1	1	1
	保存性	1	1	1	1	1
	光沢性	1	1	1	1	1

[0221] [表14]

表13(続き)

実施例 / 比較例 No.		実施例25	実施例26	実施例27	比較例5	比較例6
原料樹脂		C-1	C-1	C-1	—	C-1
乳化助剤		W-0223	W-0223	W-0223	—	—
樹脂微粒子	D50( $\mu\text{m}$ )	0.5	0.5	0.6	—	—
	D90/D10	2.8	2.8	2.8	—	—
	有機溶媒含有量(ppm)	10未満	10未満	10未満	—	—
トナー	D50( $\mu\text{m}$ )	6.5	7.3	7.3	6.1	11.3
	D90/D10	1.5	1.5	1.5	1.5	2.1
	有機溶媒含有量(ppm)	10未満	10未満	10未満	520	840
	定着性	1	1	1	2	1
	耐オフセット性	1	1	1	1	1
	クリーニング性	1	1	1	1	2
	保存性	1	1	1	1	2
	光沢性	1	1	1	2	1

[0222] 本発明の微粒子水性分散体及び該微粒子水性分散体を会合、融着することにより得られるトナーは優れた定着性、耐オフセット性、光沢性、クリーニング性、保存性を有することを確認した。

## 請求の範囲

- [1] 下記要件(i)～(iii)を同時に満たすトナー原料用樹脂微粒子(A)。  
要件(i):体積50%粒子径(D50)が $0.05\mu\text{m} \leq D50 \leq 1\mu\text{m}$ である。  
要件(ii):体積10%粒子径(D10)と体積90%粒子径(D90)との関係が $D90/D10 \leq 7$ である。  
要件(iii):有機溶媒の含有量が70ppm以下である。
- [2] ポリエステル系樹脂(B)を含むことを特徴とする請求項1記載のトナー原料用樹脂微粒子(A)。
- [3] ポリエステル系樹脂(B)が、スルホン酸基を有するポリエステル系樹脂(B1)であることを特徴とする請求項2記載のトナー原料用樹脂微粒子(A)。
- [4] ポリエステル系樹脂(B1)が、ビニル系共重合体由来構造(C)を有するポリエステル系樹脂(B11)であることを特徴とする請求項3記載のトナー原料用樹脂微粒子(A)。
- [5] ポリエステル系樹脂(B1)が、ビスフェノールA由来の構造単位を含まず、かつ、錫の含有量が5ppm以下であることを特徴とするポリエステル系樹脂(B12)であることを特徴とする請求項3記載のトナー原料用樹脂微粒子(A)。
- [6] ポリエーテルポリオール系樹脂(D)を含むことを特徴とする請求項1記載のトナー原料用樹脂微粒子(A)。
- [7] 請求項1～6のいずれかに記載のトナー原料用樹脂微粒子(A)を水に分散してなる水性分散系。
- [8] 請求項1～6のいずれかに記載のトナー原料用樹脂微粒子(A)を含有するトナー。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015352

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/087

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-351140 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 04 December, 2002 (04.12.02), Full text (Family: none)	1-3, 5, 7, 8 4, 6
Y A	JP 2002-49180 A (Konica Corp.), 15 February, 2002 (15.02.02), Full text & US 2002037468 A	1-3, 5, 7, 8 4, 6
Y	JP 9-274335 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 October, 1997 (21.10.97), Full text (Family: none)	5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 February, 2005 (10.02.05)

Date of mailing of the international search report  
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> G03G 9/087

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> G03G 9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2002-351140 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002. 12. 04、全文 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 8 4, 6
Y A	JP 2002-49180 A (コニカ株式会社) 2002. 02. 15、全文 & US 2002037468 A	1-3, 5, 7, 8 4, 6
Y	JP 9-274335 A (三菱化学株式会社) 1997. 10. 21、全文 (ファミリーなし)	5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
10. 02. 2005

国際調査報告の発送日  
15. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
浅野 美奈

2H 9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231